# Zur Kenntnis des Pinans.

Wilhelm Miehr, Diplom-Ingenieur.

# Zur Kenntnis des Pinans.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
**Wilhelm Miehr**
**aus Augsburg.**

Referent:
**Prof. Dr. Andreas Lipp**

Korreferent:
**Prof. Dr. Gustav Schultz**

Tag der Annahme der Dissertation: 1. März 1913.

**München 1913**
K. Hofbuchdruckerei Kastner & Callwey.

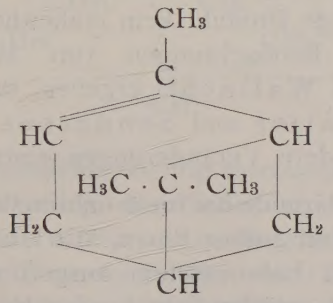
Meinen lieben Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im Organisch-chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Lipp, unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand, für das jederzeit erwiesene Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ferner möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. G. Rohde für seine liebenswürdigen Ratschläge und sein reges Interesse an meiner Arbeit bestens zu danken.

Einer der wichtigsten Vertreter der Terpengruppe ist das Pinen $C_{10}H_{16}$, in welchem bekanntlich eine Verbindung von der folgenden Konstitution angenommen wird:




Die ungesättigte Natur desselben äußert sich außer in anderen markanten Additionsreaktionen auch darin, unter geeigneten Bedingungen 2 Atome Wasserstoff aufzunehmen und in eine gesättigte Verbindung $C_{10}H_{18}$ überzugehen, die man als Pinan bezeichnet hat.

Die Reduktion des Pinens zu Pinan wurde zuerst von Sabatier und Senderens[1]) nach ihrer bekannten Methode mit Nickel als Katalysator versucht.

Sie erhielten dabei nach ihrer Angabe ein einheitliches Produkt $C_{10}H_{18}$, das eine Flüssigkeit von Kampfergeruch darstellt, welche sie mit dem Namen „Pinan" belegen. Der Siedepunkt liegt bei 166° (unkorr.), das spezifische Gewicht beträgt 0,862. Beim Stehen an der Luft oxydiert sich der Körper unter Braunfärbung. Chemi-

---

[1]) Sabatier und Senderens: C. r. 124; 1358; C. r. 130; 250, 1559—61, 1761—64; C. r. 131; 267—70, 187—190; C. r. 132; 210—212, 566—568, 1254—57; C. r. 133; 321—24.
Sabatier und Mailhe: C. r. 138; 245—48.

schen Angriffen gegenüber zeigt es sich sehr stabil und das Verhalten einer gesättigten Verbindung.

Nach der gleichen Methode hat in der Folge E. Schenk[2]) im hiesigen Laboratorium die Reduktion des Pinens vorgenommen und dabei ebenfalls einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$ erhalten, den er für das gesuchte Pinan hielt.

Versuche von Vetter im hiesigen Laboratorium, die nicht veröffentlicht sind, weisen jedoch darauf hin, daß das so entstehende Produkt kein einheitlicher Körper ist. Ferner haben Beobachtungen von Willstätter[3]), Ipatiew[4]) und Wallach[5]) ergeben, daß bei der Methode von Sabatier und Senderens leicht Isomerisationen und andere Veränderungen eintreten können.

Aus diesem Grunde hat mein unmittelbarer Vorgänger in der Untersuchung über Pinan, Wöllmer, dessen Arbeit im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurde, aber leider noch nicht veröffentlicht werden konnte, Pinen mittels Platinmohr als Katalysator nach der Methode von S. Fokin[6]) zu Pinan zu reduzieren versucht.

Diese Methode wurde in der Terpengruppe des öfteren mit gutem Erfolge angewendet, da hier die Hydrierung bei niederen Temperaturen möglich ist und fast quantitativ verläuft. Auch in dem Falle des Pinens versagt sie nicht, sondern führt in glatter Weise zum Pinan. Diese Tatsache beweist, daß die Angabe Fokins, zyklische Verbindungen mit Doppelbindungen in den Temperaturgrenzen von Zimmertemperatur bis 100° nicht merkbar reagieren, nicht zutreffend ist.

---

[2]) E. Schenk: Dissertation. 1910. Technische Hochschule München.

[3]) R. Willstätter und E. Mayer B. 41 [1908] 1475.

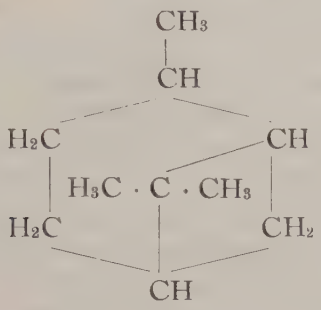
[4]) Ipatiew B. 43 [1910] 3383, 3343.

[5]) O. Wallach A. 381. [1911] 51.

[6]) S. Fokin, Z. f. angew. Chemie, 22. [1909] 1451, 1496.

Meine Aufgabe sollte nun sein, das Pinan in Bezug auf sein Verhalten näher zu studieren.

Seiner Entstehung zufolge kommt dem Pinan folgende Konstitution zu:




Es war also zunächst wichtig festzustellen, ob sich wie im Pinen der Vierring des Pinans unter Addition von Halogenwasserstoff würde aufspalten lassen.

Da frühere Untersuchungen von Schenk schon ergeben hatten, daß das Pinan solchen Angriffen gegenüber sehr widerstandsfähig ist, so änderte ich meine Versuchsbedingungen entsprechend ab. Hiervon soll zunächst die Rede sein.

Als weitere Aufgabe war mir gestellt, durch verschiedene Oxydationsmittel und entsprechenden Abbau des Pinanmoleküls die für dasselbe angenommene Konstitution zu stützen und das schon von Wöllmer studierte Verhalten des Pinans gegen Kaliumpermanganat in Eisessig noch weiter klarzustellen.

Schließlich unternahm ich es, die Oxydation des Pinans mit konzentrierter Salpetersäure, die schon Schenk ausgeführt hat, nochmals näher zu untersuchen.

## Herstellung des Ausgangsmaterials.

Das erforderliche Pinen wurde nach den Angaben von Brühl[7]) rein gewonnen:

---

[7]) Brühl, B. 25. 145. Schenk, Dissertat. 1910. München.

2 kg französischen Terpentinöles von der hiesigen Firma Buchner u. Sohn wurden im Wasserdampfstrome destilliert und das Destillat zur Entfernung von Ameisensäure und Essigsäure mit Natronlauge im Scheidetrichter anhaltend durchgeschüttelt. Die Natronlauge wurde abgelassen und das Terpentinöl zum Zwecke einer Vortrocknung längere Zeit mit Stangenkali behandelt. Alsdann wurde das durch diese Operationen trübe und rostfarbig gewordene Oel am Rückflußkühler mit Natriumstücken so lange zum Sieden erhitzt, bis das Metall nicht mehr angegriffen wurde, und hierauf unter Verwendung eines dreiteiligen Lebel-Henninger-Aufsatzes über Natrium sehr langsam fraktioniert destilliert. Die Hauptmenge des Destillates, die bei 719 mm Barometerstand zwischen 152—155° (unkorrig.) überging, wurde einer nochmaligen fraktionierten Destillation unterworfen und nur der zwischen 154—156° bei 717 mm Druck übergehende Hauptanteil aufgefangen. Seine Menge betrug 1137 g.

## Reduktion des Pinens zu Pinan nach dem Verfahren von Fokin.[8])

In 200 g Pinen (S.P. 154—156° 717 mm Druck), welche sich in einer tubulierten $^3/_4$ l fassenden Flasche befanden, wurde nach Zugabe von 5 g Platinschwarz (nach Löw dargestellt) reiner Wasserstoff durch ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Glasrohr geleitet. Die Flasche wurde der Länge nach in eine Schüttelmaschine gespannt und kräftig geschüttelt.

Der Wasserstoff wurde im Kipp'schen Apparat aus Zink und reiner Schwefelsäure hergestellt und zunächst in einen von halb zu halb Liter geaichten Gasometer auf-

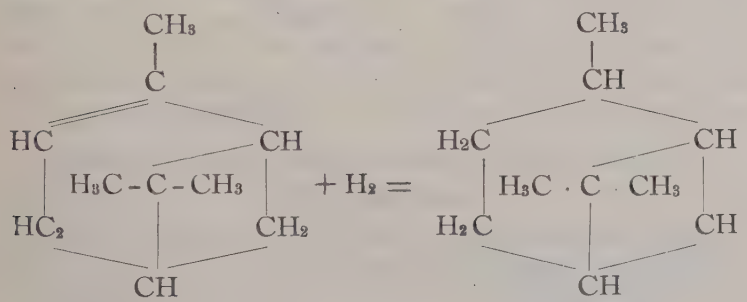
---

[8]) Vergleiche hiezu: Zeitschr. f. angew. Chemie, 22 [1909], 1451, 1496. Herstellung von Platinschwarz nach O. Löw, B. 23, 289. — Vavon, Hydrierungen in der Terpenreihe. C. r. 22 [1909]. Sitzung vom 29. XI. 1909. C. [1910] 358,

gefangen, um sich ein Bild von der Absorptionsgeschwindigkeit und der Menge des verbrauchten Wasserstoffs machen zu können. Von dem Gasometer aus passierte er der Reihe nach Kalilauge, alkalische Permanganatlösung, mit Schwefelsäure angesäuerte Kaliumbichromatlösung, konz. Schwefelsäure und zuletzt einen Trockenturm, der mit Aetzkalistückchen beschickt war. Mittels eines Schlauches wurde der so gereinigte Wasserstoff durch das Zuleitungsrohr in die dichtschließende Flasche mit Pinen und Platinmohr geleitet.

Bei Beginn des Schüttelns tritt sofort der Verbrauch an Wasserstoff ein. Die Absorptionsgeschwindigkeit ist zu Anfang eine sehr bedeutende. Es kann sogar die Selbsterwärmung bis zu 50° betragen, wie Wöllmer in seiner noch nicht veröffentlichten Arbeit angibt.

Nach Vavon erkennt man das Ende der Reaktion an der beinahe plötzlich eintretenden Verlangsamung des Wasserstoffverbrauchs, der dann rasch auf Null sinkt. Der Prozeß, der sich bei der Reduktion abspielt, ist folgender:




In der angegebenen Weise reduzierte ich zunächst eine Portion von 200 g Pinen. Dieselben erfordern theoretisch bei 704 mm Druck und 20° 37,97 l $H_2$, während tatsächlich 39 l $H_2$ verbraucht wurden.

Nachdem hierauf nochmals 5 g Platinmohr zugegeben waren, wurde eine Portion von 300 g Pinen hydriert.

Hierbei wurden praktisch 57,5 l $H_2$ verbraucht, während theoretisch bei 705 mm B. und 21° 57,00 l $H_2$ erforderlich sind.

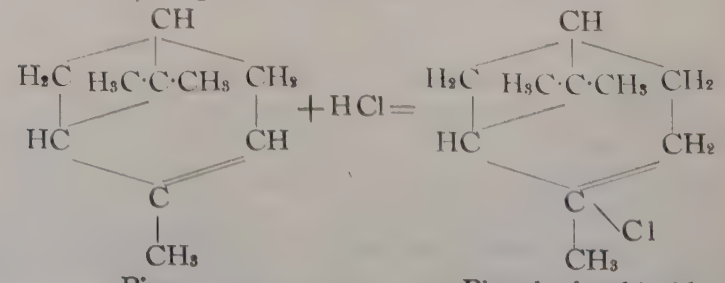
Eine dritte Portion von 300 g Pinen verbrauchte 57 l. Die Theorie verlangt 56,74 l $H_2$ bei 20° und 709 mm B.

Das so erhaltene Rohpinan wurde von dem Platinmohr abgegossen und mit sodaalkalischer Permanganatlösung zur Entfernung etwa noch vorhandenen Pinens im Scheidetrichter längere Zeit geschüttelt, bis keine Braunsteinabscheidung mehr eintrat. Nach dem Abheben des Pinans wurde öfters mit Wasser nachgewaschen und die geringen Mengen suspendierten Braunsteins abfiltriert. Nun wurde mit Aetzkalistückchen vorgetrocknet und dann das Pinan über metallischem Natrium am Rückflußkühler zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nachdem dasselbe längere Zeit (über Nacht) stehen gelassen worden war, wurde das Pinan unter Anwendung eines zweikugeligen Lebel-Henninger-Aufsatzes langsam über Natrium destilliert. Die Destillation lieferte in der Hauptmenge ein bei 165,5—166° bei 721 mm B. übergehendes Produkt von wasserheller Farbe und Kampfergeruch, das mein Ausgangsmaterial darstellte. Die theoretische Ausbeute beträgt für 800 g Pinen 830,7 g Pinan. Die praktische Ausbeute war 700 g reines Pinan = 84,24% der Theorie.

## Verhalten des Pinans gegen Halogenwasserstoffsäuren.

Läßt man auf Pinen HCl einwirken, so treten nach Semmler[9]) folgende Reaktionen ein:

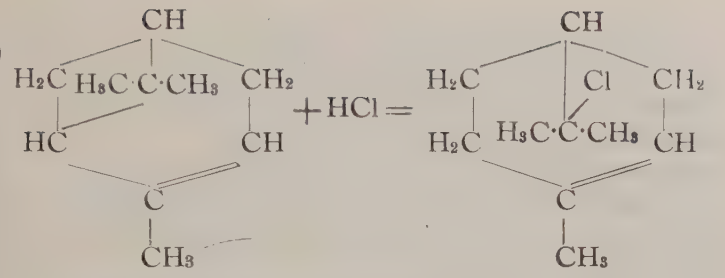
1.




Pinen — Pinenhydrochlorid

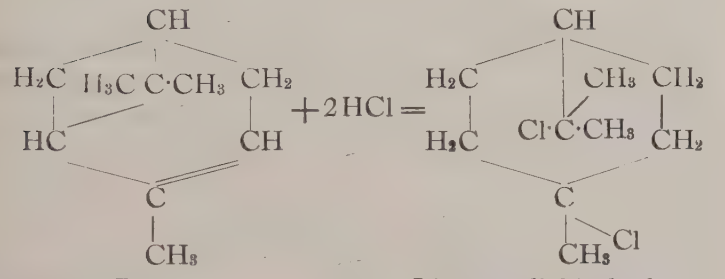
[9]) Semmler, Die ätherischen Oele. Bd. II, 182—196.

2. a)



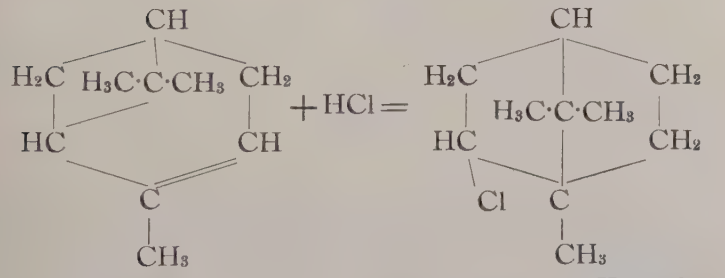
Pinen — Limonenmonochlorhydrat

b)



Pinen — Limonendichlorhydrat

3.



Pinen — sog. künstlicher Kampfer.

Reaktion 1 zeigt die glatte Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung des Pinenmoleküls.

Reaktion 2 a u. b lehren, daß der Halogenwasserstoff auch den Vierring aufsprengen kann.

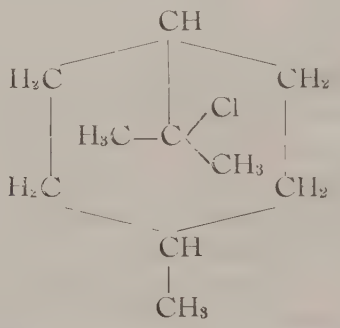
Reaktion 3 bildet den Uebergang des Tetroceansystems in das Pentoceansystem.

Wie Chlorwasserstoffsäure verhält sich auch Bromwasserstoffsäure gegen Pinen, während Jodwasserstoff vielfach auch reduzierend wirken kann.

Es war nun von Interesse zu wissen, ob sich das Pinan, in dem die Doppelbindung des Pinens durch Eintritt zweier Wasserstoffatome gesättigt ist, in Bezug auf den in ihm angenommenen Vierring gegen Halogenwasserstoff verhält wie das Pinen.

Das Verhalten von Pinan gegen Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure hat schon E. Schenk[10]) in seiner Dissertation studiert.

Seine Angaben lauten dahin, daß die Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Pinan sehr schwer stattfindet. Nur in einem Falle, in dem er 40 g Pinan mit HCl behandelt hatte, war es ihm gelungen kleine Mengen eines Reaktionsproduktes zu isolieren, in welchem wahrscheinlich ein Chlorid folgender Konstitution vorlag:



Dasselbe war ein dickliches Oel, das bei 12 mm Druck zwischen 80—85° überging und dessen letzte Tropfen im Rohre des Fraktionskölbchens gelatinös erstarrten.

Gefunden: 20,44% Cl

Berechnet für $C_{10}H_{19}Cl$: 20,11% Cl

Die Ausbeute betrug ca. 3 g aus 40 g Pinan. Unverändertes Pinan wurden noch 25 g erhalten.

Meine eigenen Versuche waren zunächst darauf gerichtet zu untersuchen, ob Pinan, in Eisessig gelöst, mit Halogenwasserstoff reagiert.

---

[10]) Ueber die Reduktion von Pinen zu Pinan. Eigenschaften und chemisches Verhalten des letzteren, von E. Schenk. Dissertation 1910. Techn. Hochschule München.

Ich sättigte zu diesem Zweck eine Lösung von Pinan in der dreifachen Menge Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur mit HCl. Hiebei schied sich in dem Grade, wie die Sättigung vorschritt, das vorher gelöste Pinan wieder ab und schwamm oben als Oel. Im Geruch und Aussehen war es unverändert. Auch nach langem Schütteln im Reagenzglase konnte keine Einwirkung beobachtet werden.

Nun traf ich folgende Anordnung:

30 g des in Eisessig gelösten Pinan wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben im Wasserbad unter Einleiten von trockenem HCl-Gas 3 Stunden lang erhitzt. Der Rückflußkühler war mit einem Chlorcalciumrohr versehen, um die Feuchtigkeit von außen abzuhalten.

Das Reaktionsprodukt, das wie im vorigen Versuch aus 2 Schichten bestand, wurde nach dem Erkalten gewogen. Es hatte um 1,52 g abgenommen, was sich damit erklären läßt, daß mit dem Gasstrom Pinan mit fortgerissen worden war. Der Geruch war stechend nach Salzsäuregas. Das Aussehen der oberen Schicht wie Pinan. Dieselbe wurde abgehoben, zur Entfernung von mechanisch festgehaltenem Chlorwasserstoff zuerst mit Wasser, dann mit Sodalösung und hierauf wieder mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

In diesem Produkt konnte ich Halogenwasserstoff nachweisen. Das Oel hatte stark stechenden, kampferähnlichen Geruch. Die Reaktion auf Lakmuspapier war neutral; ließ man jedoch das Reagenzpapier einige Zeit im Flaschenhals über der Flüssigkeit hängen, so färbte es sich rot. Offenbar wurde also addierter Chlorwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur wieder frei.

Das getrocknete Reaktionsprodukt wurde unter gewöhnlichem Druck der Destillation unterworfen. Schon bei 50° traten Gasbläschen auf, die beim Unterbrechen des Erhitzens immer wieder verschwanden. Das Thermometer ließ ich in die Flüssigkeit eintauchen. Der Siede-

punkt stieg schnell auf 166—167° und blieb konstant, bis fast alles überdestilliert war. Dem Siedepunkt nach lag unverändertes Pinan vor. Doch war das Destillat schwach chlorhaltig.

Den im Kolben zurückgebliebenen kleinen Rest (ca. 2 ccm) prüfte ich auf Chlor und konnte dessen Anwesenheit konstatieren. Der Rückstand war gelb, von öliger, dicklicher Beschaffenheit und von eigentümlichem brenzlichen Geruch. Die Menge war viel zu gering zu einer weiteren Untersuchung.

Dieser Versuch zeigt also, daß wohl eine geringe Einwirkung des Chlorwasserstoffs unter den angegebenen Bedingungen stattgefunden hat; daß aber das Pinan anscheinend auch in Eisessiglösung sehr widerstandsfähig ist. Aehnliches hat, wie oben schon erwähnt wurde, Schenk bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Pinan ohne Eisessig festgestellt.

### Versuche mit Bromwasserstoffsäure.

### Herstellung von gasförmiger Bromwasserstoffsäure.

Der Bromwasserstoff wurde nach Fittig[11]) hergestellt aus 1 Teil rotem Phosphor, 2 Teilen verdünnter wässriger Bromwasserstoffsäure und 10 Teilen Brom.

In einer geräumigen tubulierten Retorte, deren Hals schräg nach oben gerichtet war, befindet sich die erforderliche Menge roter Phosphor mit der verdünnten Bromwasserstoffsäure. Durch einen Tropftrichter läßt man langsam das Brom zutropfen. Die Bromwasserstoffentwicklung beginnt sofort und läßt sich leicht durch schnelleres oder langsameres Zutropfenlassen von Brom regulieren. Die Bromwasserstoffsäure passiert dann einen Turm, in dem sich mit rotem Phosphor überzogene Bimsteinstückchen befinden, um mitgerissenes Brom festzuhalten. Daran anschließend durchströmt der Bromwasserstoff einen Turm, in dem sich gekörntes Chlorcalcium be-

[11]) Ann. 188. 74. Fußnote.

findet, um ihn zu trocknen. Endlich ist noch eine Sicherheitsflasche eingeschaltet, um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit aus dem Einleitungsgefäß zu vermeiden. Durch ein bis auf den Boden des Einleitungskolbens reichendes Glasrohr gelangte der Bromwasserstoff in die zu behandelnde Flüssigkeit. Durch einen aufgesetzten Rückflußkühler entwich der überschüssige Bromwasserstoff. Ein darauf gestecktes Chlorcalciumrohr verhinderte das Eindringen von Feuchtigkeit.

30 g Pinan in 90 g Eisessig gelöst, wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit gasförmigem HBr gesättigt. Es trat wiederum eine Schichtung in Pinan und Eisessig ein, je mehr sich Bromwasserstoff löste. Der Eisessig erwärmte sich etwas dabei; die obenauf schwimmende Pinanschicht jedoch nicht.

Nachdem nichts mehr absorbiert wurde, gab ich ca. $^1/_3$ vom Reaktionsgemisch in ein Bombenrohr und erhitzte dasselbe 2 Stunden lang auf 150° im Schießofen.

Nach dem Erkalten öffnete ich das Rohr, wobei ziemlich starker Druck zu bemerken war. Dem Aussehen nach hatte sich das Reaktionsgemisch nicht verändert.

Ich trennte nun die beiden Schichten im Scheidetrichter, wusch das Produkt zweimal mit Wasser, dann zweimal mit Sodalösung und hierauf wieder mit Wasser, um die Essigsäure und Bromwasserstoffsäure zu entfernen. Getrocknet wurde das Oel mit Chlorcalcium.

Durch Destillation erhielt ich ein farbloses Oel von pinanähnlichem Geruch, dessen Hauptmenge bei 166° überging. Sodann stieg der Siedepunkt schnell auf 175° an, wobei nur wenige Tropfen eines Brom nur in Spuren enthaltenden Oeles übergingen.

Feuchtes blaues Lakmuspapier, über das Destillat gehalten, wurde langsam gerötet.

Die noch übrigen $^2/_3$ des mit Bromwasserstoff gesättigten Gemisches neutralisierte ich mit Marmorstückchen und ätherte dann aus. Die Aetherlösung trocknete ich mit ausgeglühter Pottasche, worauf ich den Aether ab-

destillierte. Den verbliebenen Rückstand destillierte ich mit eingetauchtem Thermometer, wobei die ersten Anteile wie Pinan bei 164—166° übergingen; dann stieg der Siedepunkt rasch auf 175° an, ohne jedoch konstant zu bleiben.

Das Destillat war farblos, von stechendem, unangenehmem Geruch und stark lichtbrechend.

Der Destillationsrückstand war gelblichbraun. Eine qualitative Probe auf Brom, ausgehend von annähernd gleichen Mengen Destillat und Rückstand ergab wieder wie beim Chlorreaktionsprodukt, daß im Destillat viel weniger Halogenwasserstoff vorhanden ist als im Rückstand.

Eine neue Probe von 10 g Pinan in 30 g Eisessig gelöst, wurde in ein Bombenrohr gegeben und in diesem mit HBr gesättigt. Dann wurde im Schießofen auf 180 bis 190° erhitzt. Beim Oeffnen war ziemlich starker Ueberdruck vorhanden. Der Eisessig hatte sich etwas gebräunt, das Volumen der Pinanschicht hatte sich nicht verändert.

Ich trennte die beiden Schichten und destillierte das Pinan, ohne es vorher zu waschen, nach kurzem Schütteln mit Chlorcalcium unter gewöhnlichem Druck. Diese Abänderung hatte den Zweck, festzustellen, ob durch das Waschen mit Wasser und Sodalösung vielleicht wieder Abspaltung des addierten Halogenwasserstoffs stattfindet. Nach den gemachten Beobachtungen ist dies jedoch nicht anzunehmen.

Bei der nun vorgenommenen Destillation des Oeles, das im Aussehen und Geruch dem im vorhergehenden Versuche erhaltenen Produkt vollkommen glich, gingen die ersten Anteile diesmal jedoch schon bei 120° unter deutlicher Zersetzung über; dann stieg der Siedepunkt rasch auf 175°.

Das Destillat (120—175°) war farblos und von durchdringendem, stechendem Geruch.

Der Rückstand im Destillationskölbchen war gelbbraun und bromhaltig.

Eine Siedepunktsbestimmung vom Rückstand, der bromhaltig war, nach Siwoloboff ergab keinen bestimmten Siedepunkt (172—195°). Aus der essigsauren Lösung war kein Oel mehr abzuscheiden.

Es waren also auch hier bromierte Produkte entstanden, aber in solch geringer Ausbeute, daß eine weitere Reinigung unmöglich war.

Eine Bestimmung der spezifischen Gewichte von reinem Pinan, vom Chlorwasserstoffreaktionsprodukt und dem beim Bombenversuch erhaltenen Bromwasserstoffreaktionsprodukt, ergab ebenfalls, daß eine Einwirkung von Halogenwasserstoff nur in ganz geringem Betrage stattgefunden hatte.

Das spezifische Gewicht betrug bei 18°:

| | |
|---|---|
| Pinan | 0,8578 |
| Chlorwasserstoffreaktionsprodukt | 0,8586 |
| Bromwasserstoffreaktionsprodukt | 0,8584 |

Bei dem nun folgenden Versuch beabsichtigte ich durch längere Einwirkungsdauer Bromwasserstoff einlagern zu können.

Eine Probe von 20 g Pinan in 60 g Eisessig gelöst, wurde nach dem Sättigen mit Bromwasserstoff auf zwei Bombenröhren möglichst gleich verteilt und darin 4 Stunden auf 180—190° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Volum des Pinans nicht verändert. Ueberdruck war vorhanden.

Nach der üblichen Trennung und Reinigung wurde das getrocknete Material im Vakuum, um eine Abspaltung von HBr zu vermeiden, bei 15 mm Druck destilliert. Ich machte folgende Fraktionen:

Fraktion I: 58,5° (Konstanz) bis 62°. Dieser Teil bildete die Hauptmenge, welche schwach bromhaltig war. Derselbe erwies sich als unverändertes Pinan.

Fraktion II: 62—75°, war stärker bromhaltig.

Fraktion III: 75—85°, war stärker bromhaltig als Fraktion II.

Fraktion IV: 85—100°, war am stärksten bromhaltig und schwebte in Wasser.

Der Rückstand war gering und sank in Wasser unter.

Fraktion I destillierte ich nochmals für sich und gab die über 75° siedenden Anteile zur Fraktion II.

Fraktion II wurde auch für sich destilliert und die niedriger siedenden Teile zu Fraktion I gegeben.

Eine Reinigung des Gemisches war jedoch auf diesem Wege nicht zu ermöglichen, da der Siedepunkt, ohne konstant zu bleiben, stetig anstieg.

Zu einer Bestimmung der spezifischen Gewichte war die Menge der einzelnen Fraktionen zu gering.

Auch in diesem Falle war die Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Pinan nur eine unvollständige. Die Menge der gewonnenen Destillate war zu weiterer Untersuchung nicht ausreichend.

Ebenso führte ein Versuch, Pinan mit bei 0° gesättigter wässriger Bromwasserstoffsäure zur vollständigen Reaktion zu bringen, nicht zum Ziele.

Nun versuchte ich durch Abänderungen, wie sie im folgenden Versuche beschrieben sind, eine Anlagerung von HBr an Pinan durchzuführen.

10 g Pinan in 40 g Eisessig gelöst, wurden wie bisher mit HBr gesättigt und im Rohr 4 Stunden auf 230 bis 240° erhitzt. Nach den ersten 4 Stunden hatte sich weder Volum noch Aussehen geändert. Beim Oeffnen war Ueberdruck vorhanden. Nach nochmaligem 4 stündigen Erhitzen hatte sich das Volum der Oelschicht um ein Drittel seines ursprünglichen Volumens vermehrt. Außerdem zeigte das Produkt gelbgrüne Färbung mit deutlicher Fluoreszenz. Es besaß petroleumähnlichen Geruch. In Wasser gebracht, sank es unter.

Ich trennte das Oel von dem Eisessig, nachdem letzterer mit Soda neutralisiert war, und ätherte diese Lösung 4—5 mal aus; den ätherischen Auszug vereinigte ich mit der öligen Schicht, wusch die Aetherlösung mit Wasser und trocknete sie mit Chlorcalcium. Nach dem Abdestil-

lieren des Aethers wurde der petroleumähnliche Rückstand bei 11 mm Druck destilliert.

Ich erhielt folgende Fraktionen:

| | |
|---|---|
| I. 53—73° | IV. 90—100° |
| II. 73—83° | V. 100—166° |
| III. 83—90° | |

Halogen war in allen Fraktionen enthalten. Eine Reinigung durch fraktionierte Destillation war jedoch nicht möglich, da der Siedepunkt keine Konstanz aufwies. Zersetzungserscheinungen konnte ich nicht beobachten. Der Petroleumgeruch war in den Destillaten nicht mehr vorhanden. Sie waren farblose, unangenehm riechende Oele, die sich erst bei längerem Stehen an der Luft gelb färbten.

Da bei dem Versuche, größere Mengen des petroleumähnlichen Produktes zu erhalten, die Bombenrohre durch heftige Explosionen zertrümmert wurden, versuchte ich mit der für die Formel $C_{10}H_{19}Br$ berechneten Menge an Bromwasserstoff auszukommen.

30 g Pinan in 140 g Eisessig gelöst, wurden mit rund 18 g HBr (durch Wägung ermittelt) gesättigt und auf drei Bombenrohre möglichst gleich verteilt. Die Temperatur wurde $1^1/_2$ Stunden auf 240° gehalten; dann wurden nach dem Erkalten die Röhren vorsichtig geöffnet. Der Druck war nicht stark. Auffallenderweise war die Höhe der Flüssigkeitssäule in allen Rohren um ca. 7 cm gestiegen.

Um festzustellen, ob längeres Erhitzen noch eine weitere Volumvermehrung bewirken würde, erhitzte ich nochmals 3 Stunden auf 250°. Diesmal trat jedoch keine weitere Volumvergrößerung mehr ein.

Die Reinigung des Reaktionsproduktes wurde in der bisherigen Weise durchgeführt. Die Destillation wurde bei 12 mm Druck vorgenommen.

Nach wiederholtem fraktionierten Destillieren unterschied ich folgende Fraktionen:

I. 95—100° = 3 g
II. 100—112° = 4 g
III. 112—130° = 3 g

Der Rückstand war gering. Aussehen und Geruch der Destillate war den früher erhaltenen gleich.

Den Hauptanteil der Destillate machte wiederum zurückerhaltenes unverändertes Pinan (ca. 18 g) aus.

Die Analyse der Fraktion I 95—100° ergab folgende Werte:

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. | 0,1762 g Sbst. | 0,4293 g $CO_2$ | 0,1550 g $H_2O$ |
| II. | 0,1066 g Sbst. | 0,2589 g $CO_2$ | 0,0928 g $H_2O$ |
| III. | 0,4405 g Sbst. | 0,2487 g AgBr | — |

Gefunden (in Prozenten):

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C | 66,44 | 66,24 | — |
| H | 9,84 | 9,73 | — |
| Br | — | — | 24,03 |

Berechnet $C_{10}H_{19}Br$: 36,48% Br.

Die Brombestimmung in der Fraktion 100—112° ergab:

0,3173 g Sbst. 0,0728 g AgBr 9,76%Br

Unter denselben Bedingungen wie in dem unmittelbar vorhergehenden Versuche wurde eine Lösung von 10 g Pinan in 40 g Eisessig, die mit HBr vollständig gesättigt war, im Schießofen erhitzt. Hierbei konnte ich bemerken, daß sich das Volum nicht so stark vergrößert hatte wie im vorhergehenden Falle, in welchem Pinan mit der theoretischen Menge HBr behandelt worden war. Auch war der Ueberdruck bedeutend stärker. Ein nochmaliges dreistündiges Erhitzen brachte ebenfalls keine weitere Volumveränderung.

Dieses Reaktionsprodukt wurde in der mehrfach beschriebenen Weise gereinigt und dann bei 10 mm Druck fraktioniert destilliert.

Die Hauptmenge des Destillates war wiederum unverändertes Pinan. Eine bei der Destillation erhaltene Fraktion von 85—100° ergab folgenden Bromgehalt:

| | |
|---|---|
| Angewandte Substanz: | 0,1824 g |
| Gefunden AgBr: | 0,0614 g |
| „ Br: | 14,32% |

## Zusammenstellung.

Die Reihe der mitgeteilten Versuche hat ergeben, daß eine glatte Aufspaltung des Vierringes unter Anlagerung von Halogenwasserstoff nicht erfolgt. Es ist dies sehr auffallend, da der Vierring im Pinen unter der Einwirkung von Säuren leicht eine Aufspaltung erleidet. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Pinan gegen Halogenwasserstoff vollständig stabil. Nur beim Erhitzen unter Druck auf Temperaturen von mindestens 230° geht es in halogenhaltige Körper über. Selbst unter diesen Bedingungen reagiert jedoch Pinan mit den genannten Säuren nur unvollständig; denn immer wurden bedeutende Mengen unveränderten Ausgangsmaterials zurückerhalten.

Die bedeutende Volumvergrößerung der Oelschicht weist jedoch darauf hin, daß eine tiefer in das Pinanmolekül eingreifende Reaktion stattgefunden hat.

Die Dauer der Reaktion scheint weniger von Belang zu sein; denn die Versuche zeigten, daß die unter den gewählten Bedingungen eintretende Reaktion schon nach Verlauf von etwa einer Stunde erreicht war. Das Rohprodukt war dem Rohpetroleum im Geruch und in der Fluoreszenz sehr ähnlich, jedoch dicker und zähflüssiger. Es war schwerer wie Wasser und reagierte mit Lakmus neutral. Gegen Brom und Eisessig war es beständig, dagegen scheint es von sodaalkalischer Permanganatlösung unter Oxydation verändert zu werden. Die Entfärbung erfolgt allmählich.

Bei der Destillation im Vakuum bei 10—12 mm Druck konnte ich keine Zersetzungserscheinungen wahrnehmen.

Die Destillationsprodukte waren farblose, in den niederen Fraktionen leicht bewegliche und ziemlich unangenehm riechende Oele, in den höheren Fraktionen etwas gelblich und zähe. Nach mehrmonatlichem Stehen hatten sie sich sogar in zugeschmolzenen Gläschen gelbbraun bis schwarz gefärbt.

**Oxydation des Pinans mit Chromsäure in Eisessig.**

Zur Oxydation des Pinans wandte ich soviel Chromsäure an, daß auf 1 Molekül Pinan 3 Atome Sauerstoff frei wurden. Von einigen Oxydationsversuchen möchte ich hier nur einen näher beschreiben:

30 g Pinan wurden unter Kühlung mit Wasser in einer tubulierten Flasche mit einer Lösung von ca. 44 g $CrO_3$ (theoret. 43,3 g) in 1000 g Eisessig allmählich versetzt. Nachdem die gesamte Menge der Chromsäurelösung zugegeben war, schüttelte ich das Gemisch 2 Stunden unter öfterem Lüften des Flaschenverschlusses (es entwich $CO_2$, welches mit Barytwasser nachgewiesen wurde) auf der Schüttelmaschine kräftig durch.

Zum Schluß erwärmte ich das Gemisch unter Rückflußkühlung im Wasserbad 2 Stunden auf 50—60°, bis die rote Farbe der Chromsäurelösung in Grün umgeschlagen war.

Die auch nach dem Stehen über Nacht noch vorhandenen kleinen Mengen unverbrauchter Chromsäure wurden mit schwefliger Säure entfernt und die Lösung sodann vorsichtig unter Kühlung mit Natronlauge alkalisch gemacht. Dabei wurde einerseits das Chrom als Hydroxyd gefällt, andererseits die Ueberführung etwa gebildeter Säuren in die Natriumsalze erreicht.

Durch das alkalische Gemisch wurde Wasserdampf geblasen, bis keine Oeltropfen mehr überdestillierten.

A. Neutrale, mit Wasserdampf flüchtige Produkte.

Dieselben mußten neben unverändertem Pinan in dem ca. 2,5 l betragenden wässrigen Destillat vorhanden sein.

Zu ihrer Isolierung wurde dasselbe mit Kochsalz gesättigt und 4 mal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit geglühter Pottasche getrocknet.

Nach dem Abdampfen des Aethers destillierte ich die neutralen flüchtigen Produkte bei 11 mm Druck. Es ergaben sich folgende Fraktionen:

I. 56—60° = 9,2 g unverändertes Pinan.

II. 60—100° = 2,5 g eines dicklichen, farblosen Oeles, welches zum Kristallisieren neigte und harzig angenehmen, kampferähnlichen Geruch besaß.

Fraktion II wurde für sich nochmals destilliert:

α) 54—60°, Vorlauf wurde zu Fraktion I gegeben.

β) 60—79°, wenige Tropfen eines farblosen Oeles.

γ) 79—89°, 1,4 g eines farblosen Oeles.

Rückstand 1 Tropfen.

Neigung zum Erstarren zeigten die zuletzt gewonnenen Fraktionen, auch beim Einstellen in eine Kältemischung, nicht, wie oben Fraktion II erwarten ließ.

Eine nähere Untersuchung war wegen der erhaltenen kleinen Mengen nicht möglich.

Das zurückgewonnene Pinan wurde unter gewöhnlichem Druck bei 710 mm für sich destilliert, wobei alles zwischen 164—166° überging. Es hatte etwas vom Geruch der Oxydationsprodukte angenommen.

### B. Saure Oxydationsprodukte.

Den Inhalt des Destillationskolbens, der außer den sauren Produkten in Form von Natriumsalzen noch den Chromhydroxydschlamm enthielt, filtrierte ich heiß ab und wusch so lange mit heißem Wasser den Schlamm aus, bis keine organische Substanz mehr darin nachzuweisen war. Das Filtrat konzentrierte ich zunächst und fügte dann soviel Salzsäure zu, bis die Lösung gerade neutral war. Es hatte dies den Zweck, die neutralen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Produkte von den sauren zu trennen.

Die neutrale Lösung ätherte ich 3 mal aus, trocknete den ätherischen Auszug mit Chlorcalcium und destillierte

den Aether ab. Es blieb ein roter Syrup von eigentümlichem Geruch zurück. Menge 1,6 g.

Vom Syrup suchte ich nun ein Semicarbazon zu erhalten, da die Annahme berechtigt war, daß sich Keto- bezw. Aldehydgruppen enthaltende Körper gebildet hatten. Zu diesem Zwecke löste ich den Syrup in wenig Aethylalkohol und gab hiezu die berechnete Menge (0,75 g) Kaliumacetat in Alkohol gelöst und in Wasser gelöstes Semicarbazidchlorhydrat (0,75 g). Die nach einiger Zeit ein Harz abscheidende Lösung wurde von letzterem abfiltriert und über Nacht stehen gelassen. Es war dann ein krystallisierter Körper von weißer Farbe ausgefallen, der roh bei 180—189° schmolz. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigte er den konstanten Smp. 188—189°.

Hiernach könnte das Semicarbazon der Aldehydonorpinsäure (Baeyer, Ber. 29 [1896] 1907) vorliegen, dessen Semicarbazon diesen Schmelzpunkt besitzt. Zu einer Analyse war die Menge jedoch zu gering.

Zur Abscheidung der Säuren versetzte ich die obige neutrale, wässerige Lösung so lange mit konzentrierter Salzsäure, bis Kongopapier gebläut wurde. Nun ätherte ich 5 mal aus, trocknete die Aetherlösung mit Chlorcalcium und destillierte den Aether ab.

Hierbei blieben die sauren Oxydationsprodukte des Pinans neben großen Mengen Essigsäure, die von der Eisessig-Lösung der Chromsäure herrührten, zurück.

Die Hauptmenge der Essigsäure trennte ich durch Abdestillieren im Vakuum bei 14 mm, wobei sie zwischen 33—40° überging. Die letzten Reste entfernte ich durch Stehenlassen des Rückstandes im Exsikkator über Aetzkali.

Es blieben dann noch 4,9 g eines roten Syrups zurück, der den Geruch der Pinonsäuren zeigte.

Zur Isolierung der zu erwartenden Ketonsäuren wurde der Syrup in der oben beschriebenen Weise mit der berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat (3,7 g) und Kaliumacetat (3,7 g) behandelt. Nach längerem Stehen

erhielt ich ein kleinkristallisierendes Semicarbazon, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 197—198° schmolz. Es waren kleine, zu Rosetten verwachsene Prismen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1362 g Sbst. 0,2721 g $CO_2$ 0,1018 g $H_2O$

$C_{11}H_{19}N_3O_3$ berechnet: C 54,73% H 7,94%

gefunden: C 54,36% H 8,30%

0,1544 g Sbst. 24,8 ccm N bei 18°, 711 mm B. 17,22% N

0,2158 g Sbst. 34,6 ccm N „ 19°, 716 mm B. 17,25% N

$C_{11}H_{19}N_3O_3$: 17,43%

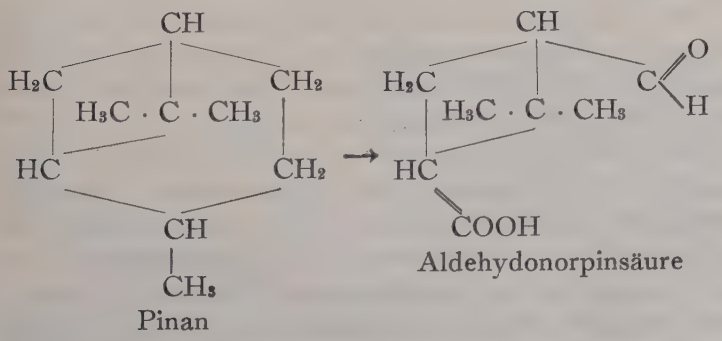
Somit dürfte also hier das Semicarbazon einer Pinonsäure[12]) vorliegen. Ausbeute 0,5 g.

Der Rest der Säuren, der kein Semicarbazon gab, betrug ca. 3 g. Diesen löste ich in Wasser und versuchte durch Herstellung der Bariumsalze eine Trennung der Säuren bezw. eine Charakterisierung derselben zu bewirken.

Zu eingehenderen Untersuchungen genügte die noch vorhandene Menge der Säuren nicht.

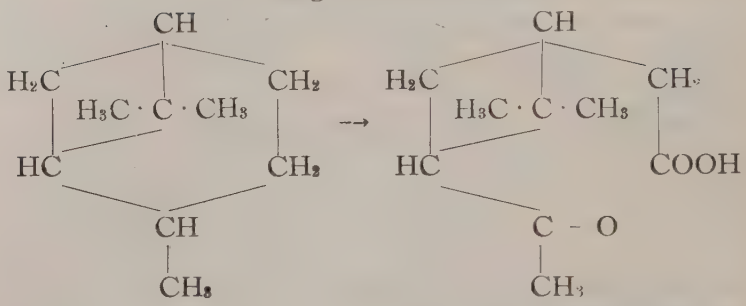
## Ergebnis der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung.

1. Wahrscheinliche Bildung der Aldehydonorpinsäure:




[12]) Semmler, Aetherische Oele, II.

2. Bildung von Pinonsäure:




Mithin darf also im Pinan der Vierring, der im Pinen vorhanden ist, ebenfalls angenommen werden.

## Oxydation des Pinans mit Kaliumpermanganat nach einer noch nicht veröffentlichten Arbeit von Wöllmer.

Wöllmer macht in der genannten Arbeit folgende Angaben:

„In einer 2 l fassenden Glasflasche, die unten noch einen seitlichen Tubus besaß, wurden 70 g Pinan in 350 g Eisessig gelöst. Dann wurde etwas sehr fein gepulvertes Permanganat eingetragen, die Flasche verschlossen, durch den seitlichen Tubus ein Thermometer gesteckt und die der Länge nach eingespannte Flasche in der Maschine geschüttelt.

Der Eintrit der Reaktion wurde bald durch eine Erhöhung der Temperatur angezeigt. Ich ließ dieselbe aber immer nur auf ca. 28° steigen und kühlte dann die Flasche durch kaltes Wasser wieder auf 15° ab.

Das Permanganat wurde in Portionen von ca. 15 g zugesetzt, bis im ganzen 161 g (entsprechend 3 Atomen Sauerstoff) verbraucht waren. Als etwa die Hälfte eingetragen war, wurde der Eisessig durch das gebildete Wasser verdünnt und es schied sich ein Teil des in Eisessig schwer löslichen Pinans in Oeltropfen ab. Ich gab daher noch 150 g Eisessig zu (im ganzen also 500 g). Da die

Oxydation gegen Ende etwas träger verlief, kühlte ich nicht mehr ab, sondern hielt die Temperatur bei 30° konstant. Die Dauer betrug 3 Stunden.

Ich verdünnte dann mit Wasser und gab unter Kühlung etwas mehr als die berechnete Menge (333 g) Natronlauge zu. Die schwach alkalische Lösung wurde über Nacht stehen gelassen zur Zersetzung eventuell gebildeter Säureanhydride oder Laktone. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert."

Wöllmer unterschied dann:

A. Flüchtige, neutrale Oxydationsprodukte.
B. Saure Oxydationsprodukte.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Lipp wurde mir die Aufgabe zuteil, verschiedene Oxydationsprodukte, die Wöllmer bei seiner Arbeit auffand, genauer zu studieren.

Ich hielt mich daher zunächst genau an seine oben erwähnten Angaben, um dadurch die möglichste Sicherheit zu haben, dieselben Produkte zu erhalten, die Wöllmer in seiner Arbeit beschreibt.

Ich führte die Oxydation des Pinans (spezif. Gewicht 0,8578) zunächst mit 70 g durch; dann nach Beendigung dieses Versuches in gleicher Weise mit weiteren 70 g, so daß im ganzen 140 g Pinan verarbeitet wurden.

Schon während des Eintragens von Permanganat in die Flasche bemerkte ich starke Erwärmung wie Wöllmer. Von der damit verbundenen Druckentwicklung, die sich beim Oeffnen der Flasche ziemlich stark bemerkbar machte, erwähnt Wöllmer jedoch nichts. Die Temperatur regulierte ich durch Kühlung mit kaltem Wasser. Das entstandene Gas, welches den Druck in der Flasche hervorbrachte, leitete ich aus dem Tubus in ein Gefäß mit Barytwasser. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag von $BaCO_3$ aus. Wie zu erwarten war, trat also $CO_2$ auf, wovon Wöllmer nichts erwähnt. Ferner war nach 3 Stunden das Permanganat noch nicht vollständig ver-

braucht. Nachdem die letzte Portion Permanganat eingetragen war, schüttelte ich noch 4 Stunden, bis kein Druck und keine Temperaturerhöhung mehr zu konstatieren war. Die Dauer betrug 7 Stunden.

Da die Anordnung, wie sie Wöllmer angibt, in der Handhabung sehr unbequem ist, weil die Flasche zum Zwecke der Druckentlastung und Kühlung häufig aus der Schüttelmaschine herausgenommen werden muß, so möchte ich gleich hier darlegen, zu welcher Versuchsanordnung ich im Verlauf der zahlreichen späteren Oxydationsversuche übergegangen bin.

In einer ca. 4 Liter fassenden, weithalsigen, kräftigen Standflasche befand sich das zu oxydierende Pinan mit dem zur Lösung derselben nötigen Eisessig. In dem gutsitzenden Stopfen ist ein Walter-Kühler befestigt, durch dessen Oeffnung ein gut wirkender Rührer möglichst bis auf den Flaschenboden reicht.

Außerdem befindet sich ein ca. 5 cm langes Stück Glasrohr von 2 cm lichter Weite in dem Stopfen. Diese Oeffnung dient zum Einführen des Permanganats und kann durch einen Stopfen verschlossen werden. In einem anderen, unten zugeschmolzenen Glasrohr, das möglichst dünnwandig sein soll und in das Reaktionsgemisch eintaucht, befindet sich das Thermometer. Zum Ablesen wird dieses aus dem als Glasmantel dienenden Glasrohr herausgezogen und wird so nie beschmutzt. Es ist selbstverständlich, daß die lichte Weite des Glasrohres, welche das Thermometer aufnehmen soll, passend gewählt wird.

Das ganze Oxydationsgefäß wird in einen Behälter gestellt, welchen man ständig mühelos mit Kühlwasser gefüllt halten kann.

Nachdem die oben angegebene Oxydation beendigt war, geschah die weitere Behandlung den Vorschriften Wöllmers gemäß.

Die alkalische, durch Braunsteinschlamm dickliche Reaktionsmasse verdünnte ich mit Wasser und blies mit

Wasserdampf aus. Es gingen dabei die neutralen flüchtigen Produkte neben unverändertem Pinan über.

A. Flüchtige, neutrale Oxydationsprodukte.

Die Destillation mit Wasserdampf wurde so lange fortgesetzt, bis keine Oeltröpfchen mehr übergingen. Im ganzen wurden ca. 12 l Destillat erhalten. Diese wurden zu je 2 l mit Kochsalz gesättigt, dann 3 mal ausgeäthert, die vereinigten ätherischen Lösungen gut mit Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein gelbliches Oel von angenehm-harzigem, dem Terpentinöl und Kampfer ähnlichem Geruch.

Zur Zerlegung wurde dasselbe bei 13 mm Druck destilliert, wobei ich folgende Fraktionen unterschied:

| | | |
|---|---|---|
| I. | 49—54° | = 17,1 g |
| II. | 54—60° | = 1,1 g |
| III. | 60—89° | = 7,3 g |
| IV. | 89—95° | = 13,35 g |
| V. | 95—105° | |
| | Rückstand | = 2,5 g |

Sämtliche Fraktionen waren farblose Oele von angenehmem, terpentinöl- und kampferähnlichem Geruch, der nach der Destillation noch stärker hervortrat.

Fraktion I erwies sich als unverändertes Pinan, dessen Geruch etwas modifiziert war.

Fraktion II und III bildeten Zwischenfraktionen.

Von den beiden Fraktionen IV und V, welche eine etwas dickere Konsistenz zeigten, gibt Wöllmer an, daß sie bei der Destillation zu kristallisieren begannen und daß die Kristallisation sich allmählich durch die ganze Masse hindurch fortgesetzt habe.

Bei allen meinen Oxydationsversuchen konnte ich jedoch, wie ich gleich hier vorgreifend erwähnen möchte, auch durch Abkühlen in einer Kältemischung, niemals einen festen Körper unter den flüchtigen, neutralen Produkten erhalten. Selbst dann nicht, als ich ein Pinan als

Ausgangsmaterial benützte, das fast das gleiche spezifische Gewicht besaß wie das von Wöllmer benutzte (0,8561 gegen das von Wöllmer verwendete, das, ebenfalls bei 18° bestimmt, ein spezifisches Gewicht von 0,8505 besaß).

12 g der Fraktion 89—105° behandelte ich nun mit ca. 3 g salzsaurem Semicarbazid und ca. 3 g Kaliumacetat. Das Oel war in 10 g Alkohol, das salzsaure Semicarbazid in wenig Wasser, das Kaliumacetat in wenig Alkohol gelöst. Das Gemisch wurde öfters tüchtig durchgeschüttelt und dann über Nacht stehen gelassen. Am Morgen hatten sich weiße, viereckige Blättchen abgeschieden, welche abgesaugt und dann auf Ton im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurden. Sie schmolzen roh bei 192 bis 194°. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Essigester war der Smp. konstant bei 201—202°. Der Körper kam in schönen, silberglänzenden Nadeln heraus. Die Menge des erhaltenen Rohsemicarbazons betrug 1,2 g. Wöllmer hatte diesen Körper auch schon in Händen, konnte ihn aber nicht charakterisieren.

Durch das Filtrat des Semicarbazons leitete ich Wasserdampf, bis kein Oel mehr überging. Das Destillat wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet und nach Entfernung des Aethers unter 8 mm Druck destilliert. Es ging zwischen 80—97° über und besaß noch den gleichen kampferähnlichen Geruch wie früher. Die Menge betrug 7 g.

Den Kolbenrückstand ätherte ich 3 mal aus, um eventuell noch in Lösung gehaltenes Semicarbazon zu erhalten. Nach dem Abdampfen der getrockneten ätherischen Lösung blieben 0,25 g eines graugelben, nicht näher definierbaren Körpers zurück, welcher roh bei 179° schmolz. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Essigester war sein Smp. 186—187°. Zu einer Analyse war keine Substanz mehr vorhanden.

Fraktion 60—89° wurde ebenfalls mit Semicarbazid geprüft. Nachdem sich auch nach tagelangem Stehen nichts abgeschieden hatte, blies ich mit Wasserdampf aus,

nahm das Destillat mit Aether auf und destillierte dann das Oel nach dem Entfernen des Aethers bei 10 mm. Es ging zwischen 51—65° über, war also der Hauptsache nach unverändertes Pinan neben geringen anderen Beimengungen.

Wöllmer nahm für den Körper vom Smp. 201—202° an, daß ein Semicarbazon $C_{10}H_{17}N_3O$ vorliege, erhielt aber trotz wiederholten Umkristallisierens keine gut stimmenden Analysenwerte. Nach dem Trocknen im Toluolbad ergab die Substanz sogar wesentlich verschiedene Resultate, die mit keiner Formel in Einklang zu bringen waren.

Ich erhielt von dem über Schwefelsäure im Exsikkator bis zur Konstanz getrockneten Material folgende Analysenwerte:

1. 0,1160 g Sbst. 0,2615 g $CO_2$ 0,1023 g $H_2O$
   $C_{10}H_{17}N_3O$: berechnet: C 61,48% H 8,72%
   gefunden: C 61,48% H 9,79%
   (H durch unglücklichen Zufall zu hoch.)
2. 0,1417 g Sbst. 0,3182 g $CO_2$ 0,1166 g $H_2O$
   Gefunden: C 61,24% H 9,14%

0,1335 g Sbst. 25,1 ccm N bei 21°, 721 mm B. 20,56% N
0,1032 g Sbst. 20,0 ccm N „ 22°, 711 mm B. 20,50% N

$C_{10}H_{17}N_3O$: berechnet: 21,53% N.

Das Oel, welches nicht mit Semicarbazid zusammengetreten war und einen Sp. von 80—97° bei 8 mm hatte, lieferte folgende Analysenwerte:

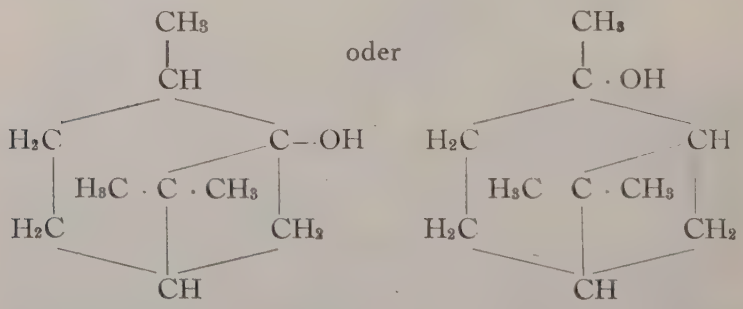
1. 0,2560 g Sbst. 0,7300 g $CO_2$ 0,2532 g $H_2O$
   $C_{10}H_{18}O$: berechnet: C 77,92% H 11,68%
   gefunden: C 77,77% H 10,99%
2. 0,2213 g Sbst. 0,6294 g $CO_2$ 0,2185 g $H_2O$
   Gefunden: C 77,56% H 10,97%

Die Werte zeigen also, daß 1 Atom Sauerstoff in das Pinanmolekül eingetreten ist.

Da Wöllmer als Bestandteil der Fraktion 89—105° einen festen Körper erwähnt, der den Analysenwerten zu-

folge die Formel $C_{10}H_{18}O$ besaß, so erschien es möglich, daß das von mir erhaltene flüssige Produkt ein Isomeres der Verbindung von Wöllmer war. Von diesem Körper gibt Wöllmer an, daß er gegen sodaalkalische Permanganatlösung (Baeyers Reagenz) beständig ist und durch andauerndes Schütteln mit 5prozentiger Schwefelsäure in einen kristallisierten Körper vom Smp. 115° umgelagert wird, dessen Eigenschaften und Analysenwerte auf Terpinhydrat hinwiesen.

Auch erhielt er, wenn auch nicht rein, ein Urethan, das eine zähe, farblose Substanz darstellte und nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Aus diesem Verhalten schloß er, daß ein Alkohol vorliegt, welchem er eine der beiden folgenden Formeln zuschreibt, da nur diese seine Eigenschaft, in Terpinhydrat überzugehen, möglich erscheinen lassen:




Das von mir erhaltene Produkt entfärbte Baeyers Reagenz sofort, ebenso eine Lösung von Brom in Eisessig, während Wöllmers Produkt gegen diese Reagentien beständig war. Dieses Verhalten ist also wesentlich anders.

Trotzdem versuchte ich ca. 6,5 g des Oeles mit der 100fachen Menge 5prozentiger Schwefelsäure unter den von Wöllmer eingehaltenen Bedingungen durch 20stündiges Schütteln in der Maschine zu hydratisieren[13]) und

[13]) Wallach A. 360. 86.

prüfte von Zeit zu Zeit, ob eine eintretende Erwärmung etwa eine Reaktion anzeigte. Temperatur, Geruch, sowie Aussehen und Volumen hatten sich jedoch nicht geändert; auch nach 30stündigem Schütteln war keine Veränderung zu sehen.

Ich trennte nun das auf der verdünnten Schwefelsäure schwimmende Oel durch Abheben, ätherte die schwefelsaure Lösung 4 mal aus, vereinigte das Oel mit der ätherischen Lösung und trocknete diese mit Chlorcalcium. Nach dem Abdestillieren des Aethers destillierte ich das Oel bei 8 mm, wobei es in den gleichen Temperaturgrenzen (80—97 °) überging wie früher. Auch Aussehen und Geruch hatten sich nicht geändert.

In Terpinhydrat ging also dieser Körper nicht über.

Nun versuchte ich ein Urethan herzustellen. Ich ging von 1 g des Oeles aus und gab hierzu unter sorgfältiger Vermeidung von Feuchtigkeit 0,85 g Phenylisocyanat. Bei gewöhnlicher Temperatur trat auch nach längerem Stehen keine Reaktion ein. Ich erwärmte daher 1 Stunde im siedenden Wasserbade und ließ wieder stehen. Ueber Nacht hatten sich Kristalle von Diphenylharnstoff abgeschieden, die sich auf Wasserzusatz vermehrten. Der Smp. dieser Kristalle war 235 °.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Petroläther behandelt, von Diphenylharnstoff, der in Petroläther unlöslich ist, abfiltriert und der Petroläther verdunsten gelassen.

Es blieb ein gelbliches, zähes Harz zurück, das sich nur spurweise als stickstoffhaltig erwies. Bildung von Urethan in einer irgend in Betracht kommenden Menge hat also nicht stattgefunden.

Nun hoffte ich die Alkoholnatur des Produktes durch Herstellung einer Benzoylverbindung sicherstellen zu können.

1 g des Oeles wurde zu diesem Zweck mit der 5fachen Menge alkoholfreien Aethers gelöst und mit Benzoylchlorid (ca. 1 g) und Natronlauge einige Stunden geschüttelt. Nach längerem Stehen trennte ich die ätherische Lösung

von der wässrigen Schicht, wusch mit etwas Wasser und ließ die ätherische Lösung über Schwefelsäure im Exsikkator verdunsten.

Das zurückbleibende Oel hatte die gleiche Beschaffenheit wie vorher. Eine Analyse ergab bei Anwendung von:

0,1926 g Sbst. 0,5416 g $CO_2$ 0,1788 g $H_2O$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{17}O \cdot OC \cdot C_6H_5$: | berechnet: | C 79,02% | H 8,59% |
| $C_{10}H_{18}O$: | „ | C 77,92% | H 11,68% |
| | gefunden: | C 76,69% | H 10,32% |

Diese Werte schließen die Bildung einer Benzoylverbindung aus.

Weitere Oxydationsversuche mit den gleichen Mengen an Ausgangsmaterialien und unter genauer Einhaltung der Bedingungen von Wöllmer ausgeführt, ergaben, daß die Oxydation des Pinans sehr verschieden verlaufen kann, ohne daß aber mit Sicherheit angegeben werden könnte, was die Ursache dieses verschiedenen Verlaufes ist.

Folgende Gegenüberstellungen mögen meine Beobachtungen veranschaulichen. A. seien die von Wöllmer, B. die von mir erhaltenen Ausbeuten, unter dem gleichen Druck von 13 mm destilliert. Angewandt wurden in beiden Fällen 70 g Pinan, gelöst in 500 g Eisessig, und 161 g Permanganat.

Erhalten wurden an flüchtigen, neutralen Produkten von:

| | | A. | B. |
|---|---|---|---|
| Fraktion I. | 51—54° | 14,6 g Pinan | 13,4 g Pinan |
| „ II. | 54—89° | 3,0 g „ | 16,2 g „ |
| „ III. | 89—105° | 15,9 g „ | 6,9 g „ |
| „ IV. | | | |

Hiezu sei jedoch noch bemerkt, daß bei Beschränkung der Zeitdauer der Oxydation auf 3 Stunden, welche Wöllmer als genügend angibt, immer unverbrauchtes Permanganat zurückerhalten wurde.

Von Fraktion III und IV (89—105°) stellte ich wieder ein Semicarbazon her. Dies wog in ungereinigtem

Zustande 2,1 g und zeigte, wiederholt aus Essigester umkristallisiert, den Smp. 201—202°. Ebenso waren die übrigen Eigenschaften dem schon früher beschriebenen Körper gleich. Diesmal trennte ich das Semicarbazon von dem Oel, das sich nicht mit Semicarbazid vereinigt hatte, dadurch, daß ich durch das ganze Reaktionsgemisch schnell Wasserdampf hindurchschickte, wobei das unveränderte Oel überdestillierte, während das Semicarbazon im Kolben in geschmolzenem Zustand zurückblieb und beim Erkalten erstarrte.

Nach dem Erkalten und längerem Stehen wurde der Inhalt des Destillationskolbens filtriert, die Kristalle mit Wasser nachgewaschen, auf Ton abgepreßt und wie oben angegeben aus Essigester umkristallisiert.

Das Destillat wurde mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen der Aether entfernt.

Diesmal destillierte ich das Oel unter gewöhnlichem Druck. Es traten keine Zersetzungserscheinungen auf. Das Ueberdestillieren erfolgte zwischen 150—215° bei 717 mm B.

Von 200—215° stieg das Thermometer sehr langsam. Diese Fraktion wurde daher getrennt aufgefangen. Ich überzeugte mich, daß sie ammoniakalische Silberlösung nicht reduziert, auch prüfte ich nochmals ohne Erfolg mit Semicarbazid. Es kann daher weder ein Aldehyd noch ein Keton vorliegen.

Die Fraktion 150—200° analysierte ich:

0,1302 g Sbst. 0,4094 g $CO_2$ 0,1548 g $H_2O$

$C_{10}H_{18}$: berechnet: C 86,87% H 13,13%

gefunden: C 85,76% H 13,21%

Es dürfte also in der Hauptsache nur etwas verunreinigtes Pinan vorliegen, und so erklärt sich auch, weshalb ich weder ein Urethan noch eine Bisulfitverbindung erhalten konnte.

Die nun folgenden Oxydationsversuche wurden in dem von mir oben beschriebenen Apparat (vgl. S. 30) ausgeführt.

Die Trennung der neutralen, flüchtigen Produkte geschah wie bisher in den von Wöllmer eingehaltenen Temperaturgrenzen. Aus der Fraktion 89—105° (13 mm) stellte ich dann wieder das Semicarbazon dar und vereinigte es zum Zwecke weiterer Untersuchungen mit den Resten des früher gewonnenen.

Das Oel, welches kein Semicarbazon gab, destillierte ich wieder unter gewöhnlichem Druck.

Ich erhielt daraus folgende Fraktionen bei 722 mm:

I. 100—200° ca. 0,5 g
II. 203—210° „ 1,7 g
III. 210—218° „ 2,3 g

Das Aussehen und der Geruch dieser Fraktionen war wie früher.

Analyse der Fraktion 210—218°:

1. 0,1712 g Sbst. 0,4768 g $CO_2$ 0,1714 g $H_2O$
$C_{10}H_{18}O$: berechnet: C 77,92% H 11,68%
gefunden: C 75,96% H 11,14%
2. 0,2372 g Sbst. 0,6623 g $CO_2$ 0,2362 g $H_2O$
Gefunden: C 76,15% H 11,06%

Die erhaltenen Werte stimmten jetzt nicht mehr auf die Formel $C_{10}H_{18}O$, weshalb ich annahm, daß diese Fraktion noch kein einheitlicher Körper war.

Ich behandelte daher in einem kleinen Vorversuch eine Probe dieser Fraktion 210—218° mit metallischem Natrium, wobei allmählich bei gewöhnlicher Temperatur das Natrium unter Gasentwicklung angegriffen wurde; das Oel färbte sich dabei gelblich. Bei gelinder Erwärmung trat eine stärkere Gasentwicklung ein, wobei sich die Menge des Oeles allmählich verringerte und anscheinend eine Natriumverbindung gebildet wurde. Nach diesen Beobachtungen glaubte ich, daß ich doch einen Alkohol, der durch irgend eine Beimengung noch verunreinigt war, vor mir hatte. Ich behandelte daher die ganze Fraktion 210—218° während mehrerer Stunden unter gelindem Erwärmen mit Natrium. Auch nach 4stündigem

Erwärmen war jedoch das Oel nicht vollständig aufgenommen, weshalb ich das unveränderte Oel abdestillierte. Als Siedepunkt fand ich die Temperaturen 205—215°.

Da sich Fraktion 203—210° ebenso gegen Natrium verhielt, so behandelte ich sie in gleicher Weise und vereinigte die vom Natrium abdestillierten Anteile. Eine Analyse des Destillates ergab folgende Werte:

1. 0,1703 g Sbst. 0,4880 g $CO_2$ 0,1811 g $H_2O$
   $C_{10}H_{18}O$: berechnet: C 77,92% H 11,68%
   gefunden: C 78,15% H 11,82%
2. 0,1621 g Sbst. 0,4669 g $CO_2$ 0,2686 g $H_2O$
   Gefunden: C 78,55% H 11,54%

Bei wiederholter Behandlung dieses Oeles mit metallischem Natrium wurde es auffallenderweise größtenteils ebenfalls unter Wasserstoffentwicklung in eine feste Verbindung übergeführt.

Das Gemisch von Natriumverbindung, überschüssigem Natrium und geringen Mengen brauner Schmiere behandelte ich mit absolutem Aether, wobei die letzteren gelöst wurden. Für weitere Untersuchung war ihre Menge zu gering.

Der beim Ausziehen mit Aether hinterbliebene Rückstand war ein weißer, fester Körper, der sich in verdünnter Schwefelsäure unter Abscheidung eines gelben Oeles löste, das einen etwas unangenehmeren Geruch besaß als vor der Behandlung mit Natrium. Das durch Zersetzung des Alkoholats — denn ein solches darf mit Sicherheit nach diesem Verhalten angenommen werden — gewonnene Oel wurde mit Aether aufgenommen, die Lösung mit Pottasche getrocknet und nach dem Abdampfen des Aethers bei 717 mm destilliert:

Vorlauf: Wenige Tropfen.

Hauptanteil: 205—215°. Der Siedepunkt konnte nicht genauer angegeben werden, da die Menge des Oeles hiezu zu gering war. Bei der Verbrennung wurden folgende Werte erhalten:

1. 0,2027 g Sbst. 0,5796 g $CO_2$ 0,2110 g $H_2O$
   $C_{10}H_{18}O$: berechnet: C 77,92% H 11,68%
   gefunden: C 77,98% H 11,57%
2. 0,1824 g Sbst. 0,5212 g $CO_2$ 0,1902 g $H_2O$
   Gefunden: C 77,93% H 11,59%

Das Produkt war ein farbloses, angenehm aromatisch nach Terpentinöl und Kampfer riechendes, dickliches Oel.

Ein Versuch, dieses Produkt, das jetzt als rein anzusehen war, mit 5prozentiger Schwefelsäure in Terpentinhydrat zu verwandeln, endete wieder damit, daß auch nach 30stündigem Schütteln keine Veränderung eingetreten war. Es darf also mit Sicherheit angenommen werden, daß der von Wöllmer erhaltene Alkohol $C_{10}H_{18}O$ hier nicht vorliegen kann.

Bei allen Oxydationsversuchen geschah die Gewinnung und Isolierung der an Semicarbazid gehenden Bestandteile, die sich in den Mengenverhältnissen ziemlich gleich blieben, auf die schon beschriebene Weise. Bei der Herstellung der Semicarbazone konnte ich in fast allen Fällen beobachten, daß ein Körper als Zersetzungsprodukt des Semicarbazids in ziemlicher Menge durch eine Nebenreaktion gebildet wird. Nämlich Hydrazodicarbonamid $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, das zwischen 245—255° unter Gasentwicklung schmilzt.[14])

Den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ isolierte ich von jetzt ab durch Behandeln des Gemisches mit Natrium und Zersetzung des gebildeten Alkoholats mit verdünnter Schwefelsäure. Sein Siedepunkt liegt bei 717 mm zwischen 208—213°.

Ausgehend von 1 g des Alkohols stellte ich mit der berechneten Menge Phenylisocyanat auf die schon früher beschriebene Weise ein Urethan her, das jedoch nicht zur Kristallisation zu bringen war. Nachdem es längere Zeit im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet war, führte ich einige Analysen aus. Das Aussehen des Urethans war genau so, wie das schon früher in schlechter

[14]) I. pr. [2]. 52. 466. Ber. 27. S. 57.

Ausbeute aus unreinem Material hergestellte. Es war ein zähes, gelbes Harz von schwachem, eigentümlichem Geruch.

Die Analysen ergaben:

0,1763 g Sbst. 0,4835 g $CO_2$ 0,1389 g $H_2O$

$C_{17}H_{23}NO_2$: berechnet: C 74,72% H 8,48%

gefunden: C 74,79% H 8,75%

1. 0,2060 g Sbst. 9,4 ccm N 19° 723 mm

Gefunden: N 4,98%

2. 0,1266 g Sbst. 6,2 ccm N 21° 719 mm

$C_{17}H_{23}NO_2$: berechnet: N 5,26%

gefunden: N 5,12%

Mithin ist also sicher erwiesen, daß bei der Oxydation des Pinans mit Permanganat in Eisessig ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$, wahrscheinlich ein Zwischenprodukt bei dem weiteren Abbau des Pinanmoleküls, entsteht. Die Bestimmung der Molekularrefraktion nach Eschenlohr und Auwers (Ber. 43, 806) ergab für den Alkohol $C_{10}H_{18}O$, dessen spez. Gew. bei 20° zu 0,9944 gefunden wurde, folgende Werte:

Brechungswinkel = 41° 28′.

$^nD_{20}$ = 1,48366.

Molekularrefraktion: gefunden: 46,17.

„ berechnet: 45,50.

Spezif. Refraktion: 0,2995 oder zum Vergleich ihr 100facher Wert: 29,95,

geg. d. theoret.: 29,55.

Dies bedeutet eine Exaltation von 0,4. Der Grund hiefür kann entweder in einer nicht vollkommenen Reinheit meines Produktes oder in der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül liegen. Genaue Schlüsse können erst weitere derartige Untersuchungen mit neu hergestelltem Material ermöglichen.

## Oxydation des Alkohols $C_{10}H_{18}O$ mit alkalischer Permanganatlösung.

Um einen Einblick in die Konstitution des gewonnenen Alkohols zu erhalten, unterwarf ich ihn auf folgende Weise der Oxydation:

In einem kräftigen, weithalsigen Gefäß befand sich der zu oxydierende Alkohol mit in 10 ccm Wasser gelöstem Kaliumkarbonat. Vom Alkohol wurden 3 g angewandt.

Das Gefäß war mit einem Stopfen verschlossen, der mit einem Walter-Kühler und -Rührer versehen war. Durch einen Tropftrichter ließ ich die berechnete Menge (ca. 5,8 g) Permanganat in Wasser gelöst zutropfen. Die Permanganatmenge war so gewählt, daß auf 1 Molekül des Alkohols 3 Atome Sauerstoff treffen.

Durch deutliche Erwärmung und raschen Verbrauch des Permanganats konnte der Eintritt der Reaktion konstatiert werden. Nachdem alle Permanganatlösung zugegeben war, rührte ich noch eine weitere Stunde. Die Dauer betrug 2 Stunden.

Die alkalische Lösung wurde mit Wasserdampf ausgeblasen, wobei noch unverändertes Produkt überging, wie die Siedepunkte beim späteren Destillieren bewiesen.

Den Kolbenrückstand, in dem die sauren Produkte als Kaliumsalze gelöst waren, filtrierte ich heiß vom ausgeschiedenen Braunstein ab, wusch öfters mit heißem Wasser nach, konzentrierte das Filtrat und säuerte dann mit Schwefelsäure an. Die saure Lösung, die sich dabei gelbrot gefärbt, wurde 5 mal mit Aether ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestilliert. Es blieb ca. 1 g Säuresyrup von stechendem Geruch und dicklicher Konsistenz zurück; ca. 2 g Alkohol wurden unverändert zurückgewonnen.

Der Säuresyrup wurde mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat auf das Vorhandensein einer Ketonsäure geprüft. Aber auch nach tagelangem Stehen und trotz Erwärmens im Wasserbad bildete sich kein Semicarbazon. Ammoniakalische Silberlösung wurde nicht reduziert. Es konnte daher weder eine Keto- noch eine Aldehydsäure vorliegen.

Da zu weiteren Versuchen kein Material mehr vorhanden war und sich der Oxydation viel Alkohol entzogen

hatte, so oxydierte ich bei einem neuen Versuch 4 g Alkohol, diesmal aber mit doppelt so viel Permanganat wie früher.

Nachdem etwas mehr als die theoretische Menge Permanganat eingetragen war, wurde die Farbe desselben nicht mehr verändert; trotzdem gab ich die gesamte Menge hinzu. Nach 3 Stunden war das Kaliumpermanganat noch nicht ganz verbraucht, ebenso auch nach weiteren 2 Stunden. Ich unterbrach nun die Oxydation, entfernte das überschüssige Permanganat mit schwefliger Säure und destillierte die alkalisch gemachte Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdampf. Es gingen wieder unveränderte Anteile über, die aber gegen alkalische Permanganatlösung doch nicht beständig waren. Ihre Menge betrug ca. 1 g. Der Siedepunkt bewies auch diesmal, daß es unveränderter Alkohol war.

Es blieben wieder ca. 1,2 g Säuresyrup von den angegebenen Eigenschaften zurück. Daß Pinonsäure oder irgend eine andere Ketonsäure nach dem Verhalten gegen Semicarbazid nicht vorliegen kann, ist oben schon dargelegt. Daher versuchte ich die Säure durch Herstellung eines Silbersalzes zu charakterisieren.

Die genau mit Natriumkarbonat neutralisierte Säure versetzte ich mit Silbernitrat, wobei eine weiße Fällung erfolgte. Ich filtrierte ab, wusch mit Wasser aus und trocknete im Exsikkator auf Ton.

Silberbestimmung:

0,0765 g Sbst. 0,0318 g Ag

$C_8H_{11}O_3Ag$: berechnet: 41,04% Ag

gefunden: 41,75% Ag

Dem Silbergehalt nach könnte Aldehydonorpinsäure[15]) $C_8H_{12}O_3$ vorliegen. Dagegen spricht aber das Verhalten der Säure gegen ammoniakalische Silberlösung, die von der Aldehydsäure deutlich reduziert wird. Es könnte aber nach dem Silbergehalt auch Terebinsäure

---

[15]) A. Baeyer. Ber. 29. 2. 1896. S. 1910.

vorliegen, wenn auch die von mir erhaltene Säure flüssig war.

Berechnet für terebinsaures Silber:

$C_7H_9O_4Ag$: berechnet: 40,72% Ag
gefunden: 41,57% Ag

Für weitere Untersuchungen war kein Material mehr vorhanden.

Was nun das Semicarbazon vom Smp. 201 bis 202° betrifft, so konnte ich keine Stickstoffwerte erhalten, die auf die berechnete Formel $C_{10}H_{17}N_3O$ passen würde, während der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ziemlich gut damit in Einklang zu bringen sind.

Leider konnte ich aus den vielen Oxydationsversuchen trotz sorgfältigen Sammelns nur 0,9 g reines Semicarbazon erhalten.

Aus diesen 0,9 g suchte ich durch vorsichtiges Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbad, den zugrunde liegenden Körper abzuscheiden. Schon nach kurzer Zeit war die Zersetzung vollendet, worauf ich 4mal ausätherte, mit Pottasche die Aetherlösung trocknete und dann den Aether abdestillierte. Es hinterblieben ca. 0,4 g klares, gelbliches Oel von eigenartigem, angenehmem Geruch. Es gelang mir dasselbe zu destillieren, wobei es bei 713 mm zwischen 205—210° überging. Der Geruch des Destillates erinnerte etwas an Citral, gleichzeitig aber auch an den des Pinans und Kampfers.

Die Verbrennung ergab:

0,1623 g Sbst. 0,4658 g $CO_2$ 0,1516 g $H_2O$
$C_9H_{14}O$: berechnet: C 78,26% H 10,15%
gefunden: C 78,27% H 10,37%

Ammoniakalische Silberlösung wurde nicht reduziert, somit dürfte ein Keton $C_9H_{14}O$ vorliegen und dem entsprechenden Semicarbazon die oben aufgeführte Formel zukommen. Um sicher zu sein, daß während der Zersetzung mit Schwefelsäure und der nachfolgenden Destillation keine Veränderung in der Zusammensetzung des

Körpers eingetreten ist, stellte ich von dem Rest wieder das Semicarbazon her, das wiederum bei 201—202° glatt schmolz.

Gegen Baeyers Reagenz verhielt sich das Keton $C_9H_{14}O$ wie eine ungesättigte Verbindung, doch läßt die rasche Entfärbung des Permanganats auch die Annahme offen, daß eine anderweitige Oxydation eintrat, wie ja überhaupt aus dem Verhalten gegen sodaalkalische Permanganatlösung nicht unfehlbar auf die Anwesenheit einer Doppelbindung in einem Körper geschlossen werden darf.

Ein anderes Hilfsmittel zur Erkennung einer Doppelbindung ist das Verhalten eines Körpers gegen eine Auflösung von Brom in Eisessig. Das Keton $C_9H_{14}O$ entfärbte eine solche Lösung nicht. Es dürfte also ein gesättigter Körper vorliegen.

## Zusammenstellung.

Sicher ist, daß das Keton $C_9H_{14}O$ bei der Oxydation des Pinans mit Permanganat in Eisessiglösung in nur sehr geringen Mengen gebildet wird. Mit schon bekannten Körpern dieser empirischen Zusammensetzung konnte ich den von mir erhaltenen nicht in Einklang bringen. Auch Wöllmer konnte zu keinen definitiven Resultaten kommen. Es wird auch weiterhin große Schwierigkeiten haben, einen sicheren Einblick in diese dem Pinan noch naheliegenden, neutralen, mit Wasserdampf flüchtigen Oxydationsprodukte zu bekommen, da dieselben nur in spärlicher Ausbeute und mit anderen Körpern verunreinigt zu fassen sind und ihre Reindarstellung dadurch sehr erschwert ist.

## Saure Oxydationsprodukte.

Dieselben waren im Rückstand der mit Wasserdampf überdestillierten, neutralen, flüchtigen Produkte als Natriumsalze neben dem ausgeschiedenen Braunsteinschlamm in Lösung zurückgeblieben. Genau nach den Angaben Wöllmers filtrierte ich heiß vom Braunstein-

schlamm auf einer Nutsche ab und kochte denselben solange mit Wasser aus, bis keine organische Substanz durch Glühen auf dem Platinblech in demselben mehr nachzuweisen war. Waschwässer und Filtrate wurden vereinigt und eingedampft, bis das in großen Mengen in Lösung gehaltene Natriumacetat auszukrystallisieren anfing. Im Gegensatz zu Wöllmer ließ ich das Natriumacetat so weit als möglich auskristallisieren und filtrierte dann unter starkem Absaugen und schnellem Nachwaschen mit kaltem Wasser. Dadurch konnte ich schon den größten Teil des als Eisessig benutzten Lösungsmittels entfernen, ohne Verluste an sauren Oxydationsprodukten des Pinans befürchten zu müssen. Natürlich war im Filtrat noch etwas Natriumacetat enthalten.

Ich säuerte zunächst das bräunlichrote Filtrat, welches bei den angewandten 140 g Pinan ca. 2 Liter betrug, nur mit so viel konzentrierter Salzsäure an, bis die alkalische Lösung genau neutral war. Hierauf schüttelte ich 5 mal mit Aether aus, vereinigte die ätherischen Auszüge und trocknete mit Chlorcalcium. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieben geringe Mengen eines dunkelbraunroten Syrups zurück, die mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat behandelt wurden. Es trat aber keine Reaktion ein, welche auf die Anwesenheit eines Ketons oder Aldehyds hätte schließen lassen.

Zu der die sauren Produkte enthaltenden Lösung gab ich nun so viel konz. Salzsäure, bis Kongopapier gebläut wurde. Dann ätherte ich 10 mal aus, vereinigte die ätherischen Auszüge und destillierte nach dem Trocknen über Chlarcalcium den Aether ab.

Der deutlich nach Essigsäure riechende rote Säuresyrup wurde durch Destillation bei 13 mm von der Hauptmenge der vorhandenen Essigsäure befreit. Es blieben ca. 26 g Säuresyrup von dicklicher Konsistenz zurück, welche von den Spuren von Essigsäure, die darin dem Geruch nach noch vorhanden waren, durch Stehenlassen im Exsikkator über Aetzkali entfernt wurden.

Im ausgeätherten Lösungsrückstand prüfte ich nach dem Versetzen einer Probe mit Essigsäure auf die Anwesenheit von Oxalsäure mit Chlorcalciumlösung. Es fiel ein reichlicher Niederschlag von oxalsaurem Kalk aus. Wöllmer macht über die Bildung von Oxalsäure bei der Oxydation des Pinans in Eisessiglösung mit Permanganat keine Angaben.

Die bei allen folgenden Oxydationsversuchen gewonnenen sauren und neutralen nicht flüchtigen Produkte vereinigte ich.

Von 44 g Säuresyrup stellte ich, nachdem ich einen Vorversuch gemacht hatte, ein Semicarbazon her, welches die von Wöllmer schon festgelegten Eigenschaften von Pinonsäuresemicarbazon hatte. Es war ein im rohen Zustand rauhes, sandiges, kleinkristallinisches Pulver von gelber Farbe, das nach dem Trocknen im Exsikkator bei 197—198° schmolz.[16])

Der Rest der Säuren, der mit Semikarbazid nicht reagiert hatte, war so gering, daß er nicht weiter untersucht werden konnte. Er wurde auch nicht fest.

Da Wöllmer schon mit Sicherheit nachgewiesen hatte, daß bei der Oxydation von Pinan mit Permanganat in Eisesssig Pinonsäure gebildet wird, so beschränkte ich mich auf die oben beschriebenen Tatsachen.

Die Bildung der Pinonsäure ist ein Beweis für den noch vorhandenen Vierring im Pinan. Wöllmer isolierte l- und i-Pinonsäure.

## Oxydation des Pinans mit conc. Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 ohne Anwendung von Druck nach Schenk.

Schenk[17]) schreibt darüber folgendes: „In einem auf Wasserbadtemperatur erhitzten, geräumigen Rundkolben

[16]) Semmler, Aetherische Oele, II.
[17]) Schenk. Dissertation 1910

mit eingeschliffenem langen Kühlrohr befanden sich 20 g Pinan, zu denen in kleinen Portionen konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) gegeben wurde, wobei anfänglich eine äußerst lebhafte Reaktion mit starker Stickoxydentwicklung einsetzte. Nachdem im ganzen 170 g konz. Salpetersäure zugegeben waren, wurde noch 8—10 Tage bis zur fast vollendeten Oxydation des Pinans erhitzt, worauf unverändertes Pinan und ein Teil der Salpetersäure durch Destillation im Wasserdampfstrome entfernt wurden. Der Kolbeninhalt wurde hierauf zur Vertreibung der Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die ungelösten Bestandteile durch Filtration getrennt."

Ich ging von 30 g Pinan und 255 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) aus und führte die Oxydation in dem gleichen Apparat aus wie Schenk. Die Beobachtungen, die ich dabei machte, waren folgende:

Das auf Wasserbadtemperatur erhitzte Pinan reagierte mit der Salpetersäure sehr heftig, so daß ich stark mit kaltem Wasser kühlen mußte. Als sich die Reaktion wieder gemäßigt hatte, gab ich eine neue Portion Salpetersäure von ca. 15 g hinzu, ließ die Mischung sich wieder erwärmen, kühlte dann ab und fuhr so fort, bis die Gesamtmenge der Salpetersäure eingetragen war. Ich schüttelte häufig um, wobei Ströme von Stickoxyden entwichen. Das oben auf der Salpetersäure schwimmende Pinan hatte sich durch die Stickoxyde etwas rötlich gefärbt.

Als die Reaktion nicht mehr so heftig war, daß die Mischung sich selbst erwärmte, brachte ich dasselbe in ein siedendes Wasserbad, wobei ich von Zeit zu Zeit tüchtig umschüttelte. Die obenauf schwimmende Oelschicht wurde allmählich geringer und war nach 17stündiger Dauer der Reaktion (das Stehen über Nacht war nicht mitgerechnet) bis auf ein gelbes, dickes Oel, das sich zu Boden setzte, verbraucht worden.

Ich hatte also nicht nötig 10 Tage zu erhitzen, wie Schenk angibt. Es mag dies wohl daran liegen, daß Schenk damals noch über kein reines Pinan verfügte.[18])

Nach vollendeter Oxydation hatte sich beim Stehen über Nacht ein kristallisierter weißer Körper in der Reaktionsflüssigkeit abgeschieden. Ich schickte nun wie Schenk einen Wasserdampfstrom durch das Reaktionsgemisch, wobei das gelbe, schwere Oel überdestillierte und im wässrigen Destillat zu Boden sank.

Das Destillat, dessen Menge etwa 1 l betrug, machte ich zur Bindung der Salpetersäure mit Natronlauge schwach alkalisch, wobei sich das Oel gelbrot färbte. Dann ätherte ich diese Lösung 3 mal aus. Die Aetherlösung trocknete ich mit Pottasche und destillierte den Aether ab. Es blieben ca. 2 g gelbes Oel von eigentümlichem Geruch zurück, die ich zu destillieren versuchte; jedoch trat schon bei 60° Zersetzung unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung ein.

Es dürfte hier eine Nitroverbindung vorgelegen haben, wofür die Rotfärbung mit Alkali und das hohe spezifische Gewicht sprechen.

Es hatten sich also hier schon bemerkenswerte Unterschiede gegenüber der Oxydation mit Permanganat und Chromsäure gezeigt.

Der Rückstand im Kolben der Wasserdampfdestillation wurde zur Vertreibung der Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieb dabei ein gelber, zäher, harziger Rückstand. Derselbe wurde wiederholt mit heißem Wasser behandelt, bis das Wasser nicht mehr gelb gefärbt wurde. Es löste sich fast der ganze Rückstand in Wasser, worauf ich mit Eis die Lösung abkühlte.

Beim Rühren schied sich ein Harz von gelber Farbe aus. Durch Abgießen und Filtrieren trennte ich das Harz von der gelben, klaren Lösung, die ich auf dem Wasser-

[18]) Vergl. hiezu S. 8.

bade konzentrierte und dann über Schwefelsäure im Exsikkator stehen ließ.

Das ausgeschiedene Harz nahm ich mit Aether auf, wobei ein weißer, kleinkristallinischer Körper ungelöst zurückblieb. Aus der ätherischen Lösung schied sich ebenfalls etwas von dem gleichen Körper ab, der getrocknet bei 300° noch nicht schmolz. Ich prüfte nun, ob ich, wie Schenk, Terephtalsäure vor mir hatte. Schenk schreibt, daß der von ihm erhaltene Körper sich in Soda unter $CO_2$-Entwicklung löste und daraus durch verdünnte Salzsäure als weißes Pulver ausgefällt wurde.

Mit der geringen Menge, die ich erhielt, machte ich den gleichen Versuch und fand, daß mein Produkt die gleichen Eigenschaften besaß. Allein in den Mengenverhältnissen schien ein Unterschied gegenüber den Angaben Schenks vorhanden zu sein, denn während er eine Analyse ausführen konnte, hatte ich gerade so viel, um die Sublimationsfähigkeit und das Verhalten der Substanz gegen Sodalösung zu studieren.

Es ist aber kaum zweifelhaft, daß ich Terephtalsäure in Händen hatte.

Von den sauren Produkten, die in der über Schwefelsäure konzentrierten wässrigen Lösung vorhanden waren, suchte ich ein Semicarbazon herzustellen, was aber selbst nach 8tägigem Stehen des Reaktionsgemisches und öfterem Erwärmen nicht gelang. Eine Keton- oder Aldehydsäure schien also nicht vorzuliegen.

Ich konzentrierte nun die wässrige Lösung der sauren Produkte zunächst nochmals durch Abdampfen auf dem Wasserbade und ließ dann wieder im Schwefelsäureexsikkator stehen. Nach einigen Stunden hatten sich kleine, drüsig verwachsene, blättrige Kriställchen gebildet, die sich nach dem Trocknen auf Ton über Schwefelsäure aus heißem Wasser, in dem sie leicht löslich waren, umkristallisieren ließen. Es waren ca. 0,3 g. Die Kristalle zeigten die große Sublimationsfähigkeit der Terebinsäure und

verflüssigten sich im zugeschmolzenen Röhrchen wie diese bei 174°. Auch diese Beobachtungen stimmen mit den Angaben Schenks überein.

Das Filtrat der Terebinsäure, welches die übrigen Säuren enthielt, konzentrierte ich abermals und ließ über Nacht stehen. Es hatten sich dann aus dem Säuresyrup schöne Kristalle in Form von langen, spießigen, flachen Prismen abgeschieden, die ich vom Syrup absaugte und mit wenig Wasser nachwusch. Auf Ton abgepreßt und im Exsikkator getrocknet, schmolzen sie glatt bei 102° unter Wasserabgabe. In Essigsäure gelöst, fiel mit Chlorcalcium ein weißer, pulveriger Niederschlag aus. Er erwies sich als oxalsaures Calcium. Oxalsäure hatte Schenk unter diesen Bedingungen nicht erhalten.

Um volle Sicherheit zu haben, daß wirklich Oxalsäure vorliege, führte ich eine Wasser- und CaO-Bestimmung aus. Die Wasserbestimmung lieferte folgende Resultate:

0,1500 g Sbst. verloren bei 210° 0,0195 g $H_2O$

$CaC_2O_4$: berechnet: $H_2O$ 13,33%

gefunden: $H_2O$ 13,00%

0,1305 g Sbst. gaben 0,0574 g CaO

$CaC_2O_4$: berechnet: CaO 43,75%

gefunden: CaO 43,98%

Diese Werte zeigen, daß tatsächlich Oxalsäure vorlag.

Zur Trennung der Oxalsäure von den übrigen Säuren neutralisierte ich den ganzen Säuresyrup mit Ammoniak, erwärmte auf Wasserbadtemperatur und gab dann so viel Chlorcalciumlösung hinzu, bis keine Fällung mehr eintrat. Da die Kalksalze der übrigen Säuren in Wasser sehr leicht löslich sind, so konnten sie von dem ausgeschiedenen oxalsauren Kalk durch Filtration getrennt werdsen. Der Niederschlag wurde gut mit heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat konzentriert.

Durch Ansäuren mit Salzsäure machte ich daraus die Säuren wieder frei und ätherte solange aus, als der Aether nach dem Verdampfen noch Syrup zurückließ.

Die ätherischen Auszüge wurden vereinigt und der Aether verdampft. Es blieben ca. 10 g Säuresyrup zurück. Derselbe war gegen Baeyers Reagenz ziemlich, gegen Brom in Eisessig vollkommen beständig.

Ein Teil des Syrups wurde über Schwefelsäure im evakuierten Exsikkator gut getrocknet. Die Verbrennung ergab:

1. 0,3296 g Sbst. 0,5800 g $CO_2$ 0,1815 g $H_2O$
   $C_7H_{10}O_5$: berechnet: C 48,27% H 5,74%
   gefunden: C 47,99% H 6,12%
2. 0,1964 g Sbst. 0,3507 g $CO_2$ 0,1067 g $H_2O$
   Gefunden: C 48,70% H 6,03%

Die erhaltenen Resultate lassen vermuten, daß eine Oxytrimethylbernsteinsäure vorliege, welche wahrscheinlich von Tiemann[19]) bei der Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat in geringen Mengen wohl erhalten worden ist, jedoch nicht unzweifelhaft als solche charakterisiert werden konnte.

Ein anderer Teil des Säuresyrups wurde zur Herstellung von Salzen verwendet.

Kupfer-, Zink-, Calcium-, Magnesium-, Strontium- und Baryumsalze sind alle in Wasser sehr leicht löslich und wurden daher nicht als Niederschläge ausgefällt. Das Bleisalz ist schwer löslich und wird als gelber Niederschlag erhalten. Das Silbersalz ist gelblich und in Wasser ziemlich leicht löslich.

Um das Kalksalz zu gewinnen, dampfte ich den bis zur neutralen Reaktion mit $CaCO_3$ versetzten Säuresyrup auf dem Wasserbade ein, behandelte den syrupösen Salzrückstand mit Aether, welcher daraus noch etwas Syrup löste. Der Rückstand wurde dann auf Ton trocken gepreßt und im Toluolbad bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die CaO-Bestimmung des gelbgefärbten Kalksalzes lieferte folgende Zahlen:

---

[19]) Ber. 29. 3. [1896] 3027, 3028.

1. 0,4726 g Sbst. 0,0916 g CaO
Gefunden: CaO: 19,38%

2. 0,4800 g Sbst. 0,0924 g CaO
Gefunden: CaO: 19,25%

Aus dem ätherischen Auszug kamen kleine, nadelförmige Kriställchen zum Vorschein, die durch Aufstreichen auf Ton von anhaftendem Syrup getrennt und hierauf im Exsikkator getrocknet wurden. In kaltem Wasser waren sie ziemlich schwer löslich, in heißem leicht. Daraus umkristallisiert, wurden sie in kreuzförmig durchwachsenen, dicken Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 173—175° lag. Zu einer Analyse reichte die Menge jedoch nicht aus. Die beschriebenen Eigenschaften decken sich mit den Angaben A. v. Baeyers[20]) über die Norpinsäure.

Außer dem oben genannten Kalksalz stellte ich nun noch das Baryumsalz dar und zwar durch Eindampfen des mit Barytwasser genau bis zur neutralen Reaktion versetzten Syrups. Der Salzrückstand wurde wie oben mit Aether behandelt, der nichts auflöste. Vom im Toluolbad getrockneten Salz machte ich eine BaO-Bestimmung. Es ergaben sich folgende Werte:

0,5596 g Sbst. 0,3405 g $BaSO_4$
Gefunden: BaO: 39,98%

Die Zahlen für das Ba- und Ca-Salz entsprechen sich jedoch nicht und passen auch nicht auf die betreffenden Salze einer Oxytrimethylbernsteinsäure.

Auch Schenk[21]), der andere Werte für sein Ca- und Ba-Salz erhielt, gibt an, daß der gefundene CaO-Gehalt nicht dem BaO-Gehalt entspricht.

Die erhaltenen Salze konnten nicht kristallisiert erhalten werden. Das Ba-Salz war ebenfalls gelb gefärbt.

---

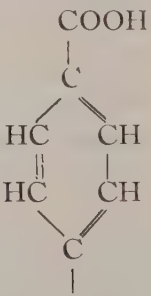
[20]) Ber. 29. 2. [1910].
[21]) Schenk. Dissertation. 1910.

## Zusammenstellung.

Die Oxydation mit Salpetersäure fördert nach Vorstehendem außer Oxalsäure andere Produkte zutage, als bei den früheren Oxydationsversuchen mit Chromsäure und Permanganat erhalten wurden.

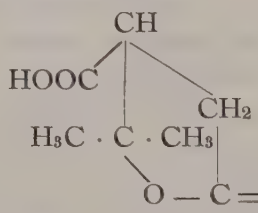
Es wurden hier fast ausschließlich saure Produkte gewonnen, nämlich (aus 30 g Pinan):

1. Terephtalsäure: $C_8H_6O_4$:



in sehr geringen Mengen.

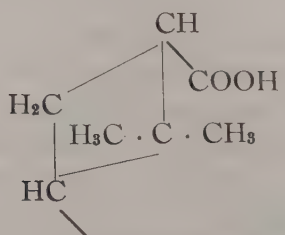
2. Terebinsäure: $C_7H_{10}O_4$:



ca. 0,3 g

3. Oxalsäure: $C_2H_2O_4$: ca. 2 g.

4. Norpinsäure: $C_8H_{12}O_4$:



in sehr geringer Menge.

Das Hauptprodukt der Oxydation mit Salpetersäure ist eine bis jetzt nur syrupförmig erhaltene Säure. Ob in dieser eine Oxytrimethylbernsteinsäure vorliegt, möchte ich als noch nicht feststehend betrachten, da die Untersuchungen darüber noch nicht abgeschlossen sind.

Aus den gewonnenen Resultaten ersieht man, daß bei der Oxydation des Pinans zum Teil ähnliche Produkte erhalten werden wie beim Pinen. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß dem Pinan eine dem Pinen entsprechende Atomgruppierung zugrunde liegt.

## Anhang.

Versuche, Pinan unter anderen wie den obigen Bedingungen oder mit anderen Oxydationsmitteln zu oxydieren, führten nicht zum Ziel. Allen Oxydationsmitteln gegenüber, mit denen es nicht innig gemischt werden konnte, erwies es sich als sehr widerstandsfähig. An diesem Umstande scheiterten Versuche, Oxydationen mit Wasserstoffsuperoxyd und Bleisuperoxyd durchzuführen.

Es wurde auch versucht, zur Oxydation von Pinan mittelst Chromsäure und Kaliumpermanganat noch ein anderes Lösungsmittel als Eisessig ausfindig zu machen. Jedoch ohne Erfolg. In wässriger Lösung genannte Oxydationsmittel zur Anwendung gebracht, wirkten auf Pinan allzu langsam ein.

Auch gegen konzentrierte Schwefelsäure ist Pinan beständig, wenn man von einer ganz allmählich eintretenden Braunfärbung der Schwefelsäure absieht. Man kann Pinan stundenlang im Wasserbad mit konz. Schwefelsäure erhitzen, ohne daß eine Veränderung desselben eintritt.

Schenks Pinan war gegen konz. Schwefelsäure unbeständig. Ein Beweis, daß sein Pinan kein einheitliches Produkt war.[23])

---

[22]) Vergl. Semmler, Aetherische Oele, II.
[23]) Schenk, Dissertation 1910.